

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-213053
(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21)Application number : 07-306311

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.11.1995

(72)Inventor : KOBAYASHI NAOYA
KAWAKAMI SOICHIRO
MISHINA SHINYA
ASAO MASAYA

(30)Priority

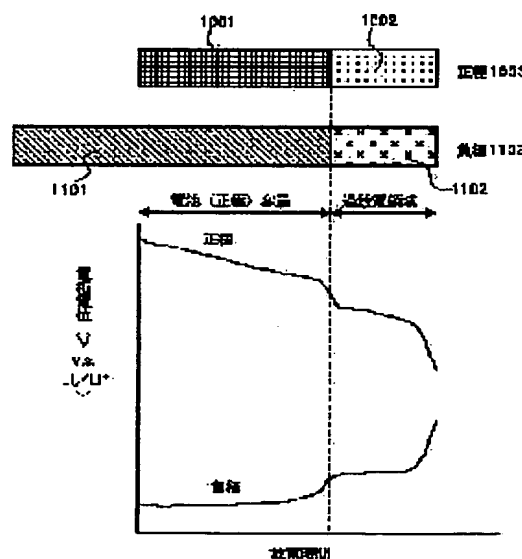
Priority number : 06299417 Priority date : 02.12.1994 Priority country : JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve deterioration of a battery service life due to overdischarging by manufacturing an Li secondary battery having a negative electrode containing substance capable of containing Li and/or a positive electrode containing substance into which Li can be inserted.

CONSTITUTION: In an Li secondary battery having a positive electrode and a negative electrode separated from each other by a separator in a battery case, a negative electrode 1103 contains positive electrode active material 1102 (for example, Li-Mn oxide) containing Li in addition to negative electrode active material 1101. On the other hand, a positive electrode 1103 contains negative electrode active material 1002 (for example, porous Al powder) into which Li can be inserted in addition to positive electrode



active material 1101. Since a substantially usable Li quantity is reduced by repeating charging and discharging, the negative electrode active material 1101 is increased. Therefore, the Li secondary battery which is excellent in overdischarging characteristics with a long cycle service life can be provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3227080

[Date of registration] 31.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-00831

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.01.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213053

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	10/40	Z		
	4/02	B		
	4/58			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-306311

(22) 出願日 平成7年(1995)11月24日

(31) 優先権主張番号 特願平6-299417

(32) 優先日 平6(1994)12月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 三品 伸也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

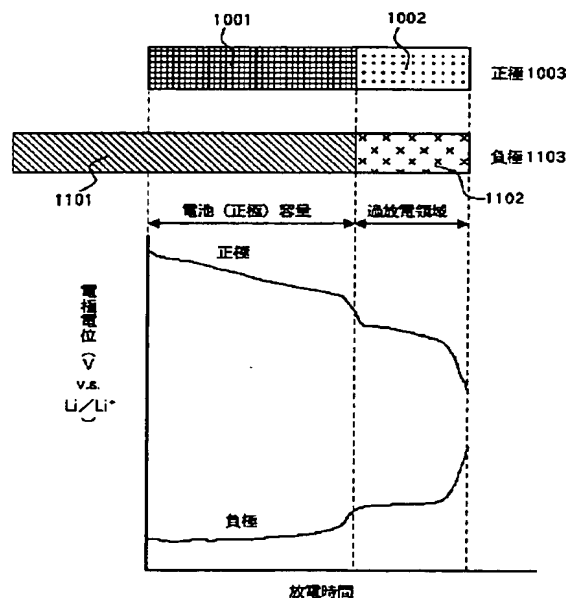
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池を直列又は並列に複数個接続した場合でも、過放電特性が優れ、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 電池ケース内に電解質中にセパレータによって隔てられた正極と負極とを有するリチウム二次電池において、リチウムを含有し得る物質を含んだ負極及び／又はリチウムを挿入できる物質を含んだ正極を有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池ケース内に電解質中にセパレータによって隔てられた正極と負極とを有するリチウム二次電池において、

正極として使用し得るリチウムを含有し得る物質を含んだ負極及び／又は負極として使用し得るリチウムを挿入できる物質を含んだ正極を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記負極が、リチウム、リチウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金、又はカーボンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記負極が、前記リチウムを含有し得る物質として、リチウムを含有し得る金属酸化物、硫化物、水酸化物、セレン化物のうち少なくとも一種類を含有する請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記リチウムを含有し得る金属酸化物、硫化物、水酸化物、セレン化物が、Cu、Fe、Mo、Ti、V、Nb、Mn、Co、Niのうち少なくとも一種類の元素を含有する請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記正極が、前記リチウムを挿入できる物質として、カーボン、アルミニウム金属、リチウム合金、アルミニウム合金のうち少なくとも一種類を含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記アルミニウム合金が、Ni、Co、Cu、Tiのうち少なくとも一種類の元素を含有する請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記リチウムを含有した物質はリチウムと化学的に結合した物質である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記リチウムを含有し得る物質は充電により生成される請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係り、より詳細には、リチウムを負極に用いるリチウム二次電池において、過放電による電池寿命低下を改善し得るリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれるCO₂ガス量が増加しつつあるため、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料等を燃焼して得られる熱エネルギーを電気に変換している。しかしながら、燃焼にともなってCO₂ガスを多量に排出する、あるいはNO_x、炭化水素、CO等を排出し得る火力発電所は、新たに建設することが難しくなっている。そこで、火力発電所等の発電機にて作られ

た電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、蓄えられた電力を電力消費量が多い昼間に使用するという、いわゆるロードレベリングが提案されている。また、CO₂、NO_x、炭化水素等を含む大気汚染物質を排出しないとされる電気自動車用途としては、より高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピューター、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、より小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務である。

【0003】上記小型・軽量で高性能な二次電池としては、例えば、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、カーボンを負極活物質に用いたロッキングチェアー型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。さらに、リチウムイオン二次電池以上の高エネルギー密度を達成できる、金属リチウムを負極活物質に用いるリチウム二次電池の開発も行われている。

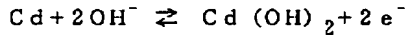
【0004】また、五酸化ニオブ(Nb₂O₅)の様な金属酸化物を負極材料に用いたリチウム二次電池も実用化されている(この様な電池は充電時に金属リチウムが析出する事がないのでサイクル寿命が長いのが特徴であるが、逆にエネルギー密度が他のリチウム二次電池に比べて低いという欠点がある)。

【0005】しかし、これら高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池やリチウム二次電池を、上述の電気自動車やポータブル機器等に用いる場合、複数の電池を直列あるいは並列に接続して、電流及び電圧を高めた組電池として用いるケースが多い。このような組電池として使用する場合、接続した各電池の容量ばらつきやサイクル寿命特性ばらつきによって、最も放電容量の小さな電池が常に最初に放電が完了する。したがって、この電池は他の電池の放電が完了するまでの間、常に過放電される。よって、この電池が律速となりサイクル寿命低下が進む。その結果、組電池の寿命低下も発生する。

【0006】一方、既に市販され、実用化されている二次電池としては、例えば、ニッケルカドミウム二次電池やニッケル亜鉛二次電池が挙げられる。これらは、電解液の溶媒として、アルカリを水に溶かして用いているため、「水系電池」と呼称される。水系電池では、リチウムイオン二次電池等で問題となっている過放電を防止するため、予め負極活物質中に金属カドミウムや金属亜鉛等の充電状態の活物質(放電リザーブと呼ぶ)を添加する技術を用いて、過放電時にはこの充電状態の活物質を放電する事により、電解液の分解反応等(電極中に放電できる活物質がなくなると、水の電極分解が起こり、負極からは水素が発生する)を抑制している。

【0007】しかし、上記水系電池の負極活物質の充電時の反応は、水酸化物と金属の間で繰り返す(例えば、ニカド電池の場合の反応は、

【式1】



である)のに対して、リチウム二次電池の場合、正負極間で電解液を介してリチウムイオンの授受を行う。つまり、充放電時の反応形態が異なるので、上記水系二次電池のような放電リザーブの概念は、そのままリチウム二次電池に適用することができない。

【0008】リチウム二次電池を過放電した場合、正極では過剰のリチウムイオンが正極活物質の結晶格子内に挿入されて、格子が変形あるいは破壊されるので、その後、正極活物質ではリチウムイオンの挿入、脱離量が減少して電池寿命減少の原因になり得る。

【0009】また、負極では、リチウム金属を用いたリチウム二次電池の場合、電解液中のアニオンと反応してリチウム金属表面に皮膜が形成されて、リチウムの挿入、脱離の可逆性が低下して、電池寿命減少の原因になり得る。また、電解液も分解されて、炭化水素や炭酸ガスになり電解液濃度が上昇して電導度低下を招くため、電池寿命低下の原因になり得る。また、カーボンを負極に用いたリチウムイオン二次電池の場合、カーボン表面に電解液中のアニオンと反応してできた皮膜によって、リチウムイオンのカーボン層間への挿入、脱離が阻害されて電池寿命低下の原因になり得る。

【0010】したがって、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池においても、過放電対策をする必要がある。しかし、現状では、実用上過放電状態になり易い組電池として用いる場合、過放電をできる限り抑えるため以下に示す対策が取られているが、いずれも本質的な改善には至っていない。

(a) 組電池に用いる電池の容量を揃える。

(b) 放電の終止電圧を高く設定する。

(c) 各電池の電圧をモニターして制御する。

【0011】ゆえに、電池が過放電された場合でも、電池寿命の低下が発生せず、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の開発が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、過放電特性が優れ、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0013】また、本発明は、電池を直列又は並列に接続して使用した場合でも電池の劣化が少なく、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、電池ケース内に電解質中にセパレータによって隔てられた正極と負極とを有するリチウム二次電池において、正極として使用し得るリチウムを含有し得る物質を含んだ負極及び/又は負極として使用し得るリチウムを挿入できる物質を含

んだ正極を有することを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】上記目的は、正極又は負極がそれぞれ所望の物質を有することによって達成できる。

【0016】すなわち、本発明は、正極中に負極の構成物質となり得るような構成物質を、負極中に正極の構成物質となり得るような構成物質を有することで上記目的を達成することができる。

【0017】より具体的には、正極中に負極に使用し得るリチウムを挿入できる物質を、負極中に正極に使用し得るリチウムを含有した物質を有する、つまりそれぞれの対極活物質として働き得る物質をそれぞれの電極は有している。

【0018】このような構成とすることで、過放電時、負極及び/又は正極中に添加した対極活物質として働き得る物質の中へ、リチウムの挿入が生じたり、リチウムの脱離が起こるためと考えられる。つまり、負極においては、負極中に含有し得る正極活物質の中からリチウムが脱離して、添加した正極活物質からリチウムが脱離し終わるまで負極は過放電されない。一方、正極においては、正極中に含有した負極活物質の中にリチウムが挿入されて、添加した負極活物質中にリチウムが挿入し終わるまで正極は過放電されない。したがって、負極及び/又は正極が対極活物質として働き得る物質を含むことにより、過放電特性が著しく改善されたリチウム二次電池が実現できる。

【0019】以下本発明を、必要に応じて図面を参照して説明する。

【0020】(リチウム二次電池)本発明におけるリチウム二次電池としては、電池ケース内に電解質中にセパレータによって隔てられた正極と負極とを有するものが挙げられる。図1及び図2は、電池容量、過放電領域、及び電極電位との関係を説明するための概念図である。

【0021】ここで、図1及び図2について簡単に説明する。横軸は電池を定電流で放電する時間を示す。通常の充放電(過放電しない場合)では電池容量分の放電時間以内で充電が完了し、過放電されない様にするため、放電は設定電圧で終了する様にしている。すなわち、過放電とはこの設定電圧以下まで放電された状態をいう。一方、縦軸はLi極を参照電極とした場合の正極及び負極の電位を示したものである。ここで正極と負極の電位差が電池電圧を示す。

【0022】本発明におけるリチウム二次電池は、リチウムを含有した物質を含んだ負極及び/又はリチウムを挿入できる物質を含んだ正極を有している。すなわち、図1に示されるように負極1103は、負極活物質1101に加えて、リチウムを含有した正極活物質(リチウムを含有した物質)1102を含んでいる。また、正極11003は、正極活物質11001に加えて、負極活物質(リチウムを挿入できる物質)11002を含んでいる。

【0023】以下では、本発明の電池を充電した場合について説明する。

【0024】正極活物質1001の中に含まれているリチウムは、電解質溶液側に脱離する。一方、負極活物質1101の中へは、電解質溶液側からリチウムが挿入される。図1において、負極活物質を正極活物質より多くした理由は、充電時に負極中に挿入されたリチウムが、放電時に一部脱離せずに残存するためである。これを回避するために、本発明の電池では、余裕分を見込んで負極活物質の方を多くしてある。つまり、充放電の繰り返しによって実質的に使用できるリチウム量が減少する結果、電池寿命を低下させることをあらかじめ回避するため負極活物質を多くしてある。

【0025】以下では、本発明の電池を放電した場合について説明する。

【0026】通常、単電池では放電終止電圧を制御しており、図1の電池容量分が放電されるのみで過放電されることはない。しかし、複数個の電池を直列又は並列に接続して用いる組電池の場合、電池容量の一番小さな電池は最初に放電を終了した後、正極1013及び負極1113が共に過放電領域に入る(図2)。つまり、組電池の中で容量が小さい電池は充放電サイクル中、常に過放電される。その結果、上述したように電池寿命が低下するという問題があった。

【0027】一方、本発明の電池は、上記のように本来過放電状態といえる状態になった場合でも(図1では「過放電領域」と示してある)、負極1103では、負極1103に含有された正極活物質1102の中からリチウムが脱離して、添加した正極活物質からリチウムが脱離し終わるまで負極1103は過放電状態とならない。また、正極1003でも、正極1003に含有された負極活物質1001の中にリチウムが挿入されて、添加した負極活物質中にリチウムが挿入し終わるまで正極1003も過放電されない。その結果、本発明の電池では、添加した対極活物質が放電できる間は、正極、負極共に本来の活物質が過放電されないで、活物質の結晶格子が損傷を受けたり、電解液が分解されたり等の電池劣化の原因の発生を防止できる。したがって、本発明の電池は、サイクル寿命低下を抑制できる。

【0028】このことは、図1及び図2において、放電時間と電極電位の変化の仕方からも読み取ることができる。つまり、図2では放電が過放電領域に入るとすぐに電極電位の差がなくなるのに対して、図1では本来なら過放電領域となる領域中でも電極電位の差はある程度保たれていることから、それぞれ対極の活物質として働き得る物質の添加が効果的であることがわかる。

【0029】過放電できる放電時間は、負極及び正極に添加する対極活物質として働き得る物質の添加量に依存する。しかし、添加量を増加させ過ぎると、正極及び負極内で局部電池ができて自己放電量が増大したり、又は

対極活物質の電位側に電極電位がシフトして電池電圧の低下を招くことがある。したがって、負極及び正極に添加する対極活物質の添加量は、電池の使用状況によって、適宜決定されるべき値である。

【0030】また、負極中に添加する正極活物質は、過放電領域での電位低下をなるべく小さくして負極を深い放電から守る必要がある。したがって、負極中に添加する正極活物質は、できる限り負極活物質に近い電位のものを使用することが好ましい。

10 【0031】図1の過放電領域を経た電池は、次の充電時、正極1003側ではリチウムを挿入した負極活物質中1002からリチウムが脱離し、また、負極1103側ではリチウムを脱離した正極活物質1102中へリチウムが挿入されて初期の状態に戻る。その結果、容量ばらつきのある電池やサイクル寿命が短い電池を組み合わせ直列あるいは並列接続の組電池を作製しても、これらの電池の過放電を防止することができる。したがって、本発明の電池では、上述した組電池における過放電の問題が回避でき、サイクル寿命の長い組電池を作製することが可能となる。

【0032】(負極)本発明における負極1103としては、負極活物質1101に加えてリチウムを含有した正極活物質(リチウムを含有した物質)1102を含んでいるものが挙げられる。

【0033】リチウムを含有した正極活物質1102を負極1103の中へ添加する方法としては、例えば、過放電時に電極全体を均一に反応させるために負極活物質と均一に混合したり、また、電極反応が起こり易い電極表面にコートする方法等がある。

30 【0034】負極1103の作製方法としては、次のものが例示される。

(1) リチウム、アルミニウム金属、リチウム合金、アルミニウム合金、又はカーボンからなる負極活物質に、リチウムを含有した正極活物質、導電補助剤、及び結着材を混合した後、有機溶媒等を添加して、粘度を調整したペーストを調製する。

(2) 上記(1)で得られたペーストを、金属からなる集電部材の表面上に塗布又は充填した後、乾燥又は焼結して負極1103を形成する。

40 【0035】また、上記負極活物質を用いた負極上に、リチウムを含有した正極活物質をコートしておき、電池過放電時に負極表面上の正極活物質からリチウムを脱離し易くすることもできる。負極上に正極活物質をコートする場合、負極活物質と正極活物質の混合物を用いることによって、負極活物質も電極表面に配置できるので、より電極反応が起こり易くなる。

【0036】上記結着剤として樹脂を使用する場合は、電解液に安定なものが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマ

一、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、等が挙げられる。上記樹脂のうち、伸び率200%以上のものが、より好ましい。

【0037】上記結着剤として樹脂を使用する場合は、充放電における膨張収縮によって、活物質の脱落は少ないが、集電能の低下が発生する。したがって、導電補助剤として、カーボンブラック（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等）のカーボン粉を添加したり、カーボン繊維や金属繊維、金属を被覆したカーボン繊維を添加して集電能を改善するのが好ましい。一方、上記結着剤として低融点ガラスを使用する場合は、樹脂を使用する場合に比べて、集電能は高いが、膨張収縮あるいは曲げによる機械的強度は弱くなる傾向にある。

【0038】集電部材の形状としては、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタル等、各種形状が採用できる。

【0039】（負極に添加する正極活物質の作製法）本発明における負極に添加する正極活物質としては、例えば、リチウムを含有（又は結合）した、Cu、Fe、Mo、Ti、V、Nb、Mn、Co、Ni等の酸化物、硫化物、水酸化物、セレン化物等の単独あるいは複合化合物が好適に用いられる。この中でも、できる限り負極活物質に近い電位を持った化合物の方が、電池の過放電時に負極が深く放電されないのが好しく、Cu、Fe、Mo、Ti、V、Nb等がより適している。

【0040】負極に添加する正極活物質の作製法としては、例えば、Cu、Fe、Mo、Ti、V、Nb、Mn、Co、Ni等の化合物又は金属を、リチウム塩と混合した後、熱処理して得る方法が挙げられる。

【0041】酸化物を用いる場合の具体例としては、Cu、Mo、V、Mn、Co、Ni等の酸化物等を、硝酸リチウム、水酸化リチウム、又は炭酸リチウムからなるリチウム塩と混合した後、空気あるいは酸素雰囲気下で熱処理することによって負極に添加する正極活物質を得る方法が挙げられる。また、硫化物を用いる場合の具体例としては、Fe、Mo、Ti等の金属や塩化物等の化合物塩を、上記リチウム塩と共に硫化水素気流中で熱処理して得る方法が挙げられる。

【0042】（負極に添加する正極活物質の添加量）本発明における負極に添加する正極活物質の添加量は、負極活物質に何を用いるかで異なるが、少なくとも複数の電池を使用する際の各電池の容量のバラツキに対応して添加されるのが好ましい。

【0043】添加量が多い方が過放電領域での容量が大きくなるので、過放電に対して強くなる。しかし、正極活物質添加量が多くなると、負極の電極電位が正極活物質の電極電位側にシフトし、この負極を用いた電池の電池電圧が低くなり、エネルギー密度が低下する。したがって、負極活物質に比べて電極電位が大きなものを用いる場合は、加えすぎない方がよい場合もある。特に、添

加する正極活物質が多過ぎると、電極内で局部電池を形成して自己放電が増大したり、さらに加え過ぎると電極電位が逆転して正極電位を示すので好ましくない。このような理由から、添加する正極活物質の上限量としては、選択する正極活物質によって電位が異なるので一概には言えないが、好ましくは3重量%以上60重量%以下、より好ましくは5重量%以上40重量%以下、さらに好ましくは10重量%以上20%以下とするのが好ましい。

10 【0044】具体的な一例を挙げると、負極活物質にアルミニウムやリチウム合金を用いた場合、リチウムイオン二次電池用カーボン負極以上の体積エネルギー密度を得るためには、電極の形状等の他の要因もあるが、60重量%まで添加できる。また、アルミニウム合金を用いた場合、アルミニウムと合金化した金属の含有量によって異なるが、例えば、アルミニウムとニッケルの合金（Al: Ni = 50: 50）であれば、この場合も他の要因もあるが、40重量%まで添加できる。

20 【0045】なお、添加する正極活物質の電極電位が負極活物質に近いものを用いる場合は、添加量が多くても良い。また、実際の電池の容量ばらつきが10%程度あることを考慮すると、上記したように正極容量の10%以上添加することが好ましい。

【0046】（負極活物質）本発明における負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金、カーボン、アルミニウム、アルミニウム合金等が好適な物質として挙げられる。

30 【0047】カーボン材料としては、リチウムイオンをできる限り多く、吸蔵、放出できるものが好ましい。例えば、石炭ピッチや石油ピッチ等を各種温度で熱処理して得た人造黒鉛、炭素、又は天然黒鉛を、真空雰囲気下、又は窒素、ヘリウム、若しくはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、各種温度で熱処理したものが好適に用いることができる。

40 【0048】リチウム合金としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、インジウム、亜鉛のいずれかの金属と、リチウムとの合金が好適に使用できる。特に、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛が好適である。

【0049】アルミニウム合金としては、例えば、ニッケル、コバルト、銅、チタンのいずれかの金属と、アルミニウムとの合金が好適に使用できる。

【0050】アルミニウム金属やアルミニウム合金では、その表面に対して、エッチング処理等を行うことが好ましい。その理由は、比表面積を増大させて、電池にした時の実効電流密度を低減し、デンドライトの成長を抑制することが可能になるためである。

50 【0051】エッチング方法としては、例えば、化学エッチング、電気化学エッチング、プラズマエッチングが

挙げられる。

【0052】化学エッチングは、被エッチング物を、酸又はアルカリ溶液と反応させて、エッチングするものである。リチウムと合金を作る金属元素、すなわち、アルミニウム、亜鉛、鉛、又は錫を含む金属合金粉末のエッチング液としては、例えば、りん酸、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、フッ酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、及びこれらの混合溶液が好適に用いられる。

【0053】化学エッチングの場合には、リチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素とのエッチングの速度比が異なる選択的エッチングが可能なエッチング液を使用することが好ましい。

【0054】電気化学エッチングは、被エッチング物を電極として、電解液中で対極間に電界を印加し、電気化学的に金属イオンとして溶出させるものである。リチウムと合金を作る金属元素であるアルミニウムを含む金属合金粉末の電解液としては、例えば、りん酸、硫酸、クロム酸、及びこれらの混合溶液が好適に用いられる。

【0055】プラズマエッチングは、エッチング用のガスをプラズマ化して、反応性のイオンやラジカルを被エッチング物と反応させてエッチングする方法である。原料のエッチングガスとしては、テトラクロロメタン、テトラフルオロメタン、塩素、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン等が好適に使用できる。

【0056】（負極の表面被覆）本発明における負極の表面を被覆する皮膜は、リチウムイオンは選択的に透過して、析出するリチウム金属は透過しない絶縁体膜又は半導体膜の皮膜である。これによって、充電時のデンドライト発生を抑制効果を高めることができる。

【0057】具体的には、本発明の負極表面を被覆する材料としては、リチウムイオンを透過できる細孔又は分子構造を有するものを使用する。リチウムイオンを透過できる分子構造を有するものとしては、例えば、大冠状エーテルの構造、エーテル結合を有する構造等を有する高分子が挙げられる。リチウムイオンを透過できる細孔を積極的に作製する方法としては、皮膜材料の塗液中に電解質塩等の塗膜形成後溶出可能な材料を混合しておく方法、又は発泡剤または容易に熱分解する材料等を混合しておいて細孔を作製する方法等が採用できる。

【0058】（正極）本発明における正極1003としては、正極活物質1001に加えて、例えば、カーボン、アルミニウム金属、リチウム合金、アルミニウム合金等の負極活物質（リチウムを挿入できる物質）1002を含んでいるものが好適なものとして挙げられる。

【0059】カーボンとしては、電池の過放電時にできる限り多くのリチウムイオンを吸蔵できるものが好ましく、アモルファス状カーボン、又は黒鉛結晶化が進行した人造黒鉛や天然黒鉛等が好ましい。特に、リチウムイ

オン吸蔵時の電位変動が少ないものの方が、過放電時に正極の放電深度が深くならないので好ましい。したがって、黒鉛結晶化が進行した人造黒鉛や天然黒鉛が好適に用いられる。

【0060】アモルファス状カーボンとしては、石炭ビッチや石油ビッチ等を2000℃以下、好ましくは1000℃以下で熱処理して得たものを、真空雰囲気下、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で熱処理したものをを用いることができる。黒鉛結晶化が進行したカーボンとしては、石炭ビッチや石油ビッチ等を2000℃以上で熱処理して得た人造黒鉛や、天然黒鉛等を、真空雰囲気下、又は窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス中で熱処理したものをを用いることができる。人造黒鉛や天然黒鉛の黒鉛結晶化度は、高いほど好ましく、黒鉛結晶化が進行し始める平均面間隔（X線回折法、0.34nm）以下が好ましい。

【0061】アルミニウム金属やアルミニウム合金としては、電池過放電時にリチウムと合金化しやすくするため、エッチング処理等を行い、比表面積を増大させたものをを用いた方がより好ましい。

【0062】また、正極へ添加する負極活物質の量は、多いほど、図1に示した過放電領域における容量が大きくなるので、過放電に対して強くなる。また、添加した負極活物質は導電材としても機能するため、正極のインピーダンス低下にも効果がある。しかし、負極活物質の添加量を増加させることは、正極の容量低下につながる一方、正極電位も添加した負極活物質の電位側にシフトして電池電圧が低下するため、電池容量の低下につながる。

【0063】したがって、実際の添加量としては、通常正極中に添加する、アセチレンブラック等の導電補助材の代わりに、添加する負極活物質を用いることによって、アセチレンブラック等の導電補助材の体積分の一部又は全部を、負極活物質の添加量に置き換えることが好ましい。すなわち、負極活物質としてアルミニウムやリチウム合金を用いた場合は、たいいていの場合正極活物質の4重量%までは電池容量を低下させることなく添加できる。また、アルミニウム合金の場合、アルミニウムと合金化する金属の種類、組成比によって異なるが、例えば、ニッケルアルミニウム合金（Ni：Al=50：50）を用いた場合、5重量%までとすることが正極容量を実質的に低下させる事なく添加できるという点で好ましい。また、実際の電池の容量のばらつきが10%程度あることを考慮すると、正極容量の10%以上となるように添加する方が好ましい。

【0064】正極へ添加する負極活物質の添加方法としては、過放電時に電極全体を均一に反応させるために正極活物質と均一に混合する方法、又は電極反応が起こり易い正極の表面上にコートする等の方法を用いることができる。電極表面に負極活物質をコートする場合、正極

活物質と負極活物質の混合物を用いることによって、正極活物質も電極表面上に配置できるので、より電極反応が起こり易くなる。

【0065】正極1003の作製方法としては、次のものが例示される。

(1) 正極活物質に、負極活物質、導電補助剤、及び結着材を必要に応じて混合した後、有機溶媒等を添加して、粘度を調整したペーストを調製する。

(2) 上記(1)で得られたペーストを、金属等の集電部材の表面上に塗布又は充填した後、乾燥又は焼結して正極1003を形成する。

【0066】正極に用いる導電補助剤としては、例えば、粉体状又は繊維状のアルミニウム、銅、ニッケル、若しくはステンレススチールや、カーボンブラック（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等）等のカーボン粉又はカーボン繊維が使用できる。結着剤としては、電解液に安定なものが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーが好適に挙げられる。

【0067】また、負極活物質と正極活物質を配合比を調整して混合した後、導電補助材、結着材等を必要に応じて加えて有機溶媒でペースト状にした後、正極表面上にコートすることによって正極を作製することもできる。また、この場合、多数回コートを繰り返してもよく、各コート毎、あるいは必要に応じて上記配合比を変えて塗布、形成して正極を作製してもよい。

【0068】集電体は充放電時の電極反応で効率よく消費する電流を供給する役目、又は、発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、電導度が高く、かつ電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、例えば、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属等が好ましいものとして挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタル等の形状が採用できる。

【0069】正極活物質としては、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素で、Sc、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Auを用いることができる。主には、第一遷移系列金属のTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuを使用するのが好ましい。

【0070】（セバレータ）本発明におけるセバレータ

は、負極と正極の短絡を防ぐ役割を持っている。また、電解液を保持する役目を有する場合もある。セバレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要があるため、例えば、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミドからなる不織布、又はマイクロポア構造の材料が用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層状構造をした金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は不燃材であるガラスや金属酸化物フィルムを用いた場合には、電池の安全性をより高めることができるため好ましい。

【0071】（電解質）本発明における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

(1) 電解質をそのままの状態で用いる方法。

(2) 電解質を溶媒に溶解した溶液として用いる方法。

(3) 電解質を溶液にポリマー等のゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0072】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセバレータに保液させて使用する。

【0073】電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上とするのが望ましい。

【0074】電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph:フェニル基)) を供給可能な塩、およびこれらの混合塩が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の陽イオンとルイス酸イオンを供給可能な塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0075】電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0076】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウム等で脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属

共存下で蒸留して不純物除去と脱水を行うのがよい。

【0077】電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサ이드、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドが好適に用いられる。

【0078】(電池の形状と構造)本発明における電池の形状としては、例えば、扁平型、円筒型、直方型、シート型等がある。また、電池の構造としては、例え

ば、単層式、多層式、スパイラル式等がある。その中でも、スパイラル式円筒型の電池は、負極と正極の間にセバレータをはさんで巻くことによって容積に対する電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができる。また、直方体型の電池は、二次電池を収納する機器の収納スペースを有効利用することができる。

【0079】以下では、図3及び図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平型電池の模式的部分断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の模式的部分断面図を表している。

【0080】図3及び図4において、200は負極集電体、201は負極活物質、202は負極、203は正極活物質、204は正極集電体、205は負極端子(負極キャップ)、206は正極缶、207は電解液を保持したセバレータ、208は正極、210は絶縁バックング、311は絶縁板である。

【0081】以下では、図3や図4に示した電池の組立方法の好適な一例を説明する。

(1) 負極活物質と成形した正極活物質の間に、セバレータを挟んで正極缶に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップと絶縁バックングを配置して仮に組み立てる。

(3) 次に正極缶と負極キャップとをかしめることによって、電池は完成する。

【0082】なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、リチウムと水との反応を避けるために水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0083】(絶縁バックング)本発明における絶縁バックングの材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。

【0084】絶縁バックングの封口方法としては、図3と図4に示した絶縁バックングからなるガasketを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤を用いた方法、溶接、半田付け等の方法が用いられる。

【0085】また、図4に示した絶縁板の材料としては、例えば、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0086】(外缶)本発明における外缶としては、電池の正極缶、及び負極キャップが挙げられる。外缶の材料としては各種金属が挙げられるが、中でもステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板、銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板等が好適に用いられる。

【0087】図3と図4では、正極缶が電池ケースを兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶と電池ケースが兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛等の金属、ポリプロピレン等のプラスチック、又は金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材を好適なものとして挙げられる。

【0088】(安全弁)図3及び図4には図示されていないが、通常電池には、電池の内圧が高まったときの安全策として、安全弁やそれに代わる機構や構造が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔等が好適に使用できる。

【0089】

【実施例】以下、具体的な実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0090】(実施例1)本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。以下では、図3を参照して、電池の各構造物の作製手順と、電池の組立について説明する。

【0091】(1)負極の作製手順

① アルミニウム粉末(300メッシュアンダー)を、0.05モルの三酸化タングステンを溶解した2%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してエッチング処理することにより、多孔質アルミニウム粉末(負極活物質)を作製した。

② 上記①で得られた負極活物質82wt%に、リチウム-二硫化モリブデン(LiMoS₂)10wt%、導電補助材のアセチレンブラック3wt%、及び結着材のポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、さらにN-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

③ 上記②で得られたペーストを、コーターを用いてニッケル箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを負極とした。

【0092】(2)正極の作製手順

① 電解二酸化マンガンを炭酸リチウムを、1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガ酸化物(正極活物質)を作製した。

② 上記①において調製した正極活物質82wt%に、チタン-アルミニウム合金粉末10wt%、アセチレンブラック3wt%、及びポリフッ化ビニリデン粉5wt%を混合した後、さらにN-メチルピロリドンを添加してペーストを調製した。

③ 上記②で得られたペーストを、コーターを用いてアルミニウム箔に塗布乾燥して正極を形成した。

【0093】(3) 電解液の作製手順

① 十分に水分を除去したプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)の等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを使用した。

【0094】(4) セパレータの作製手順

① ポリプロピレン不織布を、ポリプロピレンの微孔セパレータでサンドイッチしたものを用いた。

【0095】以下、電池の組立について説明する。

【0096】(5) 電池の組立

以下の組立は、乾燥アルゴンガス雰囲気で行った。まず、負極と正極の間にセパレータをはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶に挿入し、続いて正極缶に電解液を注入した。その後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップとフッ素ゴムの絶縁バックリングを用いて正極缶を密閉して、リチウム二次電池を形成した。

【0097】以下では、作製した電池の性能評価について説明する。性能評価は、充放電サイクル試験において得られる、電池の単位体積あたりのエネルギー密度と、サイクル寿命について行った。

【0098】サイクル試験の条件は、正極活物質質量から計算される電気容量を基準に0.1C(10時間率、容量/時間の0.1倍の電流)の充放電を行った。最初の3サイクル目までは、カットオフ電圧4.5Vに到達するまでの充電と、30分間の放置と、2.0Vに到達するまでの放電と、からなるサイクルを1サイクルとした。そして、3サイクル目の放電容量を電池容量とした。さらに、4サイクル目以降は、10時間の充電又はカットオフ電圧4.5Vに到達するまでの充電と、充電後の30分の放置と、11時間(基準容量の110%放電)の放電と、放電後の30分の放置とからなるサイクルを1サイクルとして過放電条件で放電を行った。そして、3サイクル目の放電容量の60%に到達した時のサイクル回数を、電池のサイクル寿命とした。電池の充放電装置には、北斗電工製HJ-106Mを使用した。その結果を表1に示す。

【0099】(実施例2) 本例では、負極及び正極の作製方法において、コーターで塗布する溶液が実施例1と異なる。

【0100】(1) 負極の作製手順

① 負極活物質として、真空中、1000℃で熱処理した天然黒鉛を用いた。

② 上記①で得られた負極活物質85wt%に、リチウム二硫化チタン(Li-TiS₂)10wt%、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー5wt%を混合した後、キシレンと共に混練してペーストを調製した。

③ 上記②で得られたペーストを、コーターを用いて銅箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理して負極を形成し

た。

【0101】(2) 正極の作製手順

① 実施例1に記載のリチウム-マンガン酸化物92wt%に、アセチレンブラック3wt%、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー5wt%を混合した後、キシレンと共に混練してペーストを調製した。

② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いてアルミニウム箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理して正極を形成した。他の点は実施例1と同様とした。評価結果を表1に示す。

【0102】(実施例3) 本例では、負極及び正極の作製方法において、コーターで塗布する溶液が実施例1と異なる。

【0103】(1) 負極の作製手順

① アルミニウム粉末(300メッシュアンダー)を、0.05モルの三酸化タングステンを溶解した0.2%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してエッチング処理することにより、多孔質アルミニウム粉末(負極活物質)を作製した。

② 上記①で得られた負極活物質92wt%に、導電補助材としてのアセチレンブラック3wt%、及び結着材のポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、さらにN-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

③ 上記②で得られたペーストを、コーターを用いて銅箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを負極とした。

【0104】(2) 正極の作製手順

① 実施例1に記載のリチウム-マンガン酸化物85wt%に、アルゴンガス中で1000℃の熱処理した天然黒鉛10wt%、ポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いてアルミニウム箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理して正極を形成した。他の点は実施例1と同様とした。評価結果を表1に示す。

【0105】(実施例4) 本例では、負極及び正極の作製方法において、コーターで塗布する溶液として異なる2種類の溶液を用い、2度塗りした点が上述の実施例と異なる。

【0106】(1) 負極の作製手順

① 実施例1でエッチング処理を施して作製したアルミニウム粉末92wt%に、アセチレンブラック3wt%、ポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、さらにN-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いて銅箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを電極Aとした。

③ 上記①で用いたアルミニウム粉末46wt%に、リチウム二硫化モリブデン (LiMoS_2) 46wt%、アセチレンブラック3wt%、ポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

④ 上記③で得られたペーストを、コーターを用いて上記②で得られた電極A上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを負極とした。この際、負極中の二硫化モリブデンとアルミニウムとの比率は、重量比で1:9となるように調製した。

【0107】(2) 正極の作製手順

① 実施例1のリチウムマンガン酸化物92wt%に、アセチレンブラック3wt%、ポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、さらにN-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いてアルミニウム箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを電極Bとした。

③ 実施例1のリチウムマンガン酸化物46wt%に、真空中で1000℃の熱処理した天然黒鉛46wt%、アセチレンブラック3wt%、ポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

④ 上記③で得られたペーストを、コーターを用いて上記②で得られた電極B上に塗布、乾燥した後、プレス処理したものを正極とした。この際、正極中の天然黒鉛とリチウムマンガン酸化物との比率は、重量比で1:9となるように調製した。他の点は実施例1と同様とした。評価結果を表1に示す。

【0108】(比較例1) 実施例2の負極中のリチウム二硫化チタン (LiTiS_2) を除く事以外は実施例2と同様の負極を用いて、図2に示した概略断面構造の電池を実施例1と同様な手順で作製した。

【0109】本例では、負極中のリチウム二硫化チタン (LiTiS_2) を除去した点が実施例2と異なる。他の点は実施例2と同様とした。

【0110】表1は、実施例1～4と比較例1で作製したリチウム二次電池の性能評価について纏めたものである。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度に関する実施例1～4の評価結果は、比較例1の値を1として規格化して記載した。

【0111】

【表1】

	エネルギー密度	サイクル寿命
実施例1	1.3	3.0
実施例2	1.0	2.2
実施例3	1.4	2.0
実施例4	1.3	2.9
実施例7	1.0	2.3

10 表1に示される通り、実施例1～4及び後述する実施例7のリチウム二次電池は比較例のものに較べて、サイクル寿命を大幅に改善できることがわかった。特に、実施例1、実施例3及び実施例4のリチウム二次電池は、サイクル寿命の改善に加えて、エネルギー密度も向上できることがわかった。

【0112】また、ここで得られたサイクル寿命は、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池と較べても同等レベル以上であり、エネルギー密度に関しては、比較例1のリチウム二次電池であっても、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より、50%以上優れていた。

【0113】よって、実施例1～4のリチウム二次電池は、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より総合的にみて、優れた電池特性を有していることがわかった。

【0114】なお、実施例1～4の正極活物質には負極の性能を評価する為にリチウムマンガン酸化物一種類を使用したか、これに限定されるものでなく、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物等の各種正極活物質も採用できることはいうまでもない。

【0115】また、実施例1～4の負極活物質にはアルミニウム金属や天然黒鉛を用いたが、これに限定されるものでなく、リチウム金属、リチウム合金やアルミニウム合金等の負極活物質も採用できることはいうまでもない。

【0116】(実施例5) 本例では、実施例1の電池で、電池容量が基準容量の100%になる電池(電池α)と90%になる電池(電池β)を作製した。電池αと電池βを各1ヶずつを直列に接続し、組電池Aを作製した。この組電池Aを実施例1と同様にしてサイクル寿命を評価した。

【0117】(比較例2) 本例では、比較例1の電池で、電池容量が基準容量の100%になる電池(電池γ)と90%になる電池(電池δ)を作製した。電池γと電池δを各1ヶずつ直列に接続し、組電池Bを作製した。この組電池Bを実施例5と同様にしてサイクル寿命を評価した。

【0118】その結果、実施例5と比較例2で作製したリチウム二次電池のサイクル寿命を調べたところ、実施例5のサイクル寿命は、比較例2のサイクル寿命の2.5

倍長寿命であった。したがって、本発明の二次電池を採用することによって、電池容量が異なる複数個の電池を直列に接続した組電池Aでは、過放電される条件で試験を行っても電池寿命が伸びることがわかった。

【0119】(実施例6) 本例では、実施例5で用いた電池αと電池βを各1ケずつを並列に接続し、組電池Cを作製した点が以外は、実施例5と同様としてサイクル寿命を評価した。

【0120】(比較例3) 本例では、比較例2で用いた電池γと電池δを各1ケずつを並列に接続し、組電池Dを作製した点以外は比較例2と同様としてサイクル寿命を評価した。

【0121】実施例6と比較例3で作製したリチウム二次電池のサイクル寿命を調べたところ、実施例6のサイクル寿命は比較例3のサイクル寿命に対して、2.3倍長寿命であった。したがって、本発明の二次電池を採用することによって、電池容量が異なる複数個の電池を並列に接続した組電池Cでは、過放電される条件で試験を行っても電池寿命が伸びることがわかった。

【0122】(実施例7)

(1) 負極の作製手順

① 実施例2の天然黒鉛75wt%に、リチウムチタン酸化物($\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$)20wt%、及びポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

*

*② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いて銅箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理して負極を形成した。

【0123】(2) 正極の作製手順

① 実施例1に記載のリチウム-マンガン酸化物80wt%に、1000°Cの熱処理した天然黒鉛15wt%、及びポリフッ化ビニリデン5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンと共に混練してペーストを調製した。

② 上記①で得られたペーストを、コーターを用いてアルミニウム箔上に塗布、乾燥した後、プレス処理して正極を形成した。他の点は実施例1と同様とした。評価結果を表1に示す。

【0124】(実施例8) 実施例7において、負極に添加するリチウム-チタン酸化物の添加量の影響を調べるために、添加量を0~80%まで変化させた場合について電池を作製して評価した。ここで、負極中のポリフッ化ビニリデンの添加量は固定(5wt%)とした。上記負極を用いること以外は実施例7と同一とした。

【0125】実施例8で作製した各リチウム二次電池の性能評価を表2に示す。ただし、サイクル寿命は、リチウム-チタン酸化物の添加量0wt%(添加なし)の負極を用いた電池のサイクル寿命を1として規格化した。

【0126】

【表2】

リチウム-チタン酸化物添加量(wt%)	サイクル寿命
0	1.0
3	1.3
5	1.5
10	2.3
20	2.3
30	2.0
40	1.7
60	1.2
80	0.7

表2に示されている通り、リチウム-チタン酸化物の添加量が3~60%の範囲内であれば、本発明の効果が現れ、サイクル寿命を改善できることがわかった。

【0127】(実施例9)

(1) 負極の作製手順

① アルミニウム箔を、水酸化カリウム水溶液に浸漬してエッチング処理した後、水洗、乾燥処理を行った。

② 上記①の処理を行ったアルミニウム箔表面上に、リチウム-チタン酸化物90wt%とアセチレンブラック5wt%及びポリフッ化ビニリデン5wt%をN-メチルピロリドンと共に混練して得たペーストをスピンコートを用いて塗布した。他の点は実施例1と同様とした。

評価結果を表3に示す。

【0128】(比較例4) 本例では、実施例9の負極表面上のリチウム-チタン酸化物層(アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを含む)を除去した点が実施例9と異なる。すなわち、本比較例では、実施例9中の①の処理で得たアルミニウム箔を負極に用いた。他の点は実施例9と同様とした。

【0129】

【表3】

	サイクル寿命
実施例 9	2.1

表 3 は、実施例 9 で作製したリチウム二次電池の性能評価について纏めたものである。ただし、サイクル寿命の結果は、比較例 4 の値を 1 として規格化して記載した。

【0130】（実施例 10）

（1）正極の作製手順

① 五酸化バナジウム (V_2O_5) と炭酸リチウムをバナジウムとリチウムのモル比 2 : 1 の割合で混合した後、700℃で焼成してリチウム-バナジウム酸化物 (LiV_2O_5) を作製した。

② 上記①で作製したリチウム-バナジウム酸化物 85 wt% に、1000℃で熱処理した天然黒鉛 10 wt% 及びポリフッ化ビニリデン 5 wt% を混合した後、さらに N-メチルピロリドンを添加してペースト調整した。

③ 上記②で得られたペーストをコーターを用いてアルミニウム箔に塗布乾燥して正極を形成した。

【0131】（2）負極の作製手順

① 1000℃で熱処理した天然黒鉛 85 wt% に、上記（1）で作製したリチウム-バナジウム酸化物 10 wt% 及びポリフッ化ビニリデン 5 wt% を混合した後、さらに N-メチルピロリドンを添加してペースト調整した。

② 上記①で得られたペーストをコーターを用いて銅箔に塗布乾燥して負極を形成した。他の点は実施例 1 と同様とした。評価結果を表 4 に示す。

【0132】（比較例 5）本例では、実施例 10 の正極から天然黒鉛を除去した点と、負極からリチウム-バナジウム酸化物を除去した点とが実施例 10 と異なる。他の点は実施例 10 と同様とした。

【0133】

【表 4】

	サイクル寿命
実施例 10	2.1

表 4 は、実施例 10 で作製したリチウム二次電池の性能評価について纏めたものである。ただし、サイクル寿命

の結果は、比較例 5 の値を 1 として規格化して記載した。

【0134】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、負極及び／又は正極が過放電されることを防止できるので、電池を直列又は並列に複数個接続した場合でも、電池の劣化が少なくサイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られる。また、本発明によれば過放電特性に優れ、組電池としての使用性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】リチウム二次電池の放電の一例について説明するための概念図である。

【図 2】リチウム二次電池の放電の一例について説明するための概念図である。

【図 3】単層式偏平型電池の一例の模式的部分断面図である。

【図 4】スパイラル式円筒型電池の一例の模式的部分断面図である。

20 【符号の説明】

1001、1011、1102、203 正極活物質、

1002、1101、1111、201 負極活物質、

1003、1013、208 正極、

1103、1113、202 負極、

200 負極集電体、

204 正極集電体、

205 負極端子（負極キャップ）、

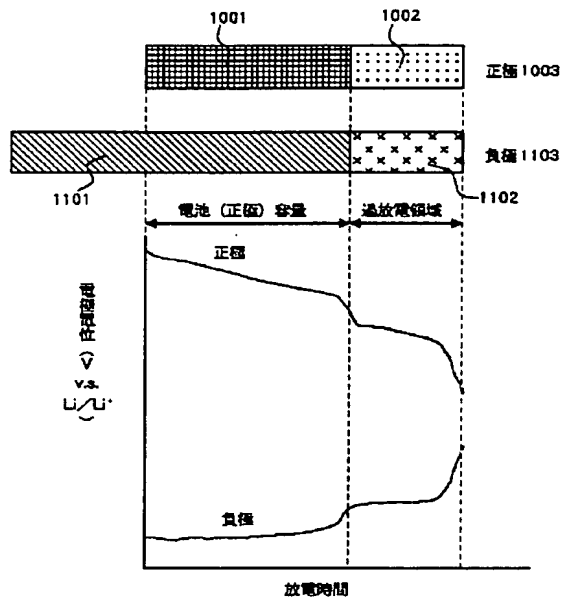
206 正極缶、

207 電解液を保持したセパレータ、

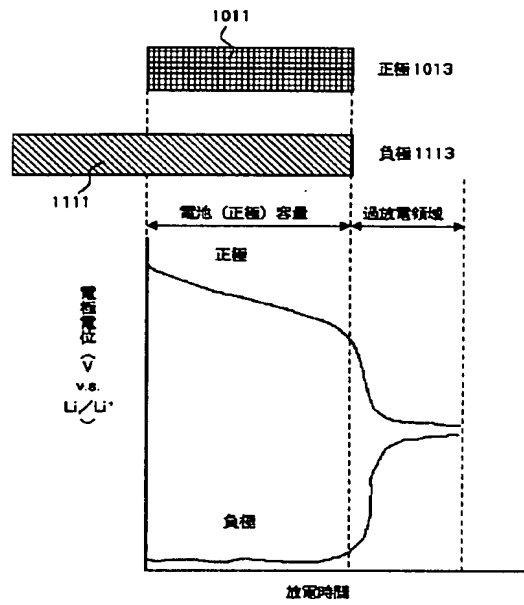
30 210 絶縁バックリング、

311 絶縁板。

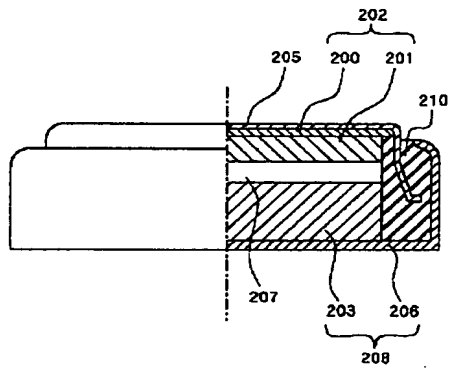
【図 1】



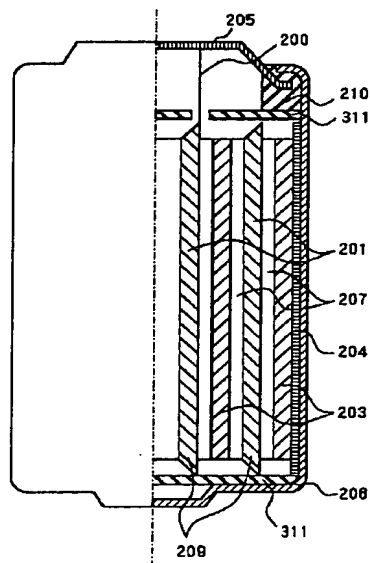
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 11 月 27 日

*【化 1】

【手続補正 1】

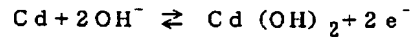
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】しかし、上記水系電池の負極活物質の充放電時の反応は、水酸化物と金属の間で繰り返す（例えば、ニカド電池の場合の反応は、



である）のに対して、リチウム二次電池の場合、正負極間で電解液を介してリチウムイオンの授受を行う。つまり、充放電時の反応形態が異なるので、上記水系二次電池のような放電リザーブの概念は、そのままリチウム二次電池に適用することができない。

*

フロントページの続き

(72)発明者 浅尾 昌也

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内